

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004423

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-105101
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁 15. 3. 2005
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 0 5 1 0 1
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

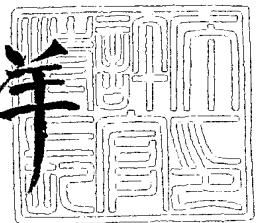
J P 2 0 0 4 - 1 0 5 1 0 1

出 願 人 三洋化成工業株式会社
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P6170
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 75/04
【発明者】
 【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
 【氏名】 藤林 慎也
【発明者】
 【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内
 【氏名】 西岡 尚吾
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 丸山 大地
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
 【氏名】 能村 彰
【特許出願人】
 【識別番号】 000002288
 【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000003207
 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100104813
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古谷 信也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 159618
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末 (B) を主体とし、2 官能性ビニル系モノマー (a 0 1) と 4 官能性以上のビニル系モノマー (a 0 2) との共重合体からなり架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末 (A) を含有することを特徴とするスラッシュ成形用樹脂粉末組成物。

【請求項 2】

前記ビニル系共重合体微粒子粉末 (A) は、前記 2 官能性ビニル系モノマー (a 0 1) と前記 4 官能性以上のビニル系モノマー (a 0 2) との合計重量に対する前記 (a 0 2) の重量比率 (%) が 1 % 以上 3 0 % 以下である請求項 1 記載の樹脂粉末組成物。

【請求項 3】

前記ビニル系共重合体微粒子粉末 (A) が、アルキル (メタ) アクリレートとポリ (メタ) アクリレートとの共重合体である請求項 1 又は 2 記載の樹脂粉末組成物。

【請求項 4】

前記ビニル系共重合体微粒子粉末 (A) が、メチルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートとの共重合体である請求項 3 記載の樹脂粉末組成物。

【請求項 5】

さらにシリカ微粉末を含有する請求項 1 ～ 4 いずれか記載の樹脂粉末組成物。

【請求項 6】

前記ビニル系共重合体微粒子粉末 (A) の体積平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 5 いずれか記載の樹脂粉末組成物。

【請求項 7】

前記ビニル系共重合体微粒子粉末 (A) が、前記熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末 (B) に対して 0.1 重量 % 以上 5 重量 % 以下含有されてなる請求項 1 ～ 6 いずれか記載の樹脂粉末組成物。

【請求項 8】

前記熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末 (B) と前記ビニル系共重合体微粒子粉末 (A) とが、必要に応じて添加される添加助剤 (D) と共にドライブレンドされてなる請求項 1 ～ 7 いずれか記載の樹脂粉末組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 いずれか記載のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物からなるウレタン樹脂成形品。

【書類名】明細書

【発明の名称】スラッシュ成形用樹脂粉末組成物及び成形品

【技術分野】

【0001】

本発明は、インスツルメントパネル、ドアトリム等の自動車内装部品の成形用素材として適する、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末を主体とする、スラッシュ成形用の樹脂粉末組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来は、インスツルメントパネル、ドアトリム等の自動車内装部品の表皮材として、塩化ビニル系樹脂粉末スラッシュ成形品が用いられる場合が多かった。

塩化ビニル系材料は、使用環境によっては長期間使用されると中に含まれる可塑剤が表面に移行し、ソフト感が損なわれる。また廃車後焼却処理をする際、焼却温度によっては塩化水素ガスが発生し、焼却炉が腐食する場合がある。

これらの問題を解決するために、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末を主体とする粉末スラッシュ成形材料の開発が進められている。粉末スラッシュ成形法は、200～300℃に加熱した金型内に粉末を充填し、回転させて金型内面に粉末を溶着させ、未溶着粉末は金型から排出させ、回収することにより表皮材を成形する方法である。

【0003】

しかしながら、スラッシュ成形用の熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末は、放置すると経時的にブロッキングを起こし、粉体流動性が悪くなる。これらの現象を改良するために、粉体流動性向上剤として、マレイミド共重合体微粒子粉末、160℃以下で熱溶融しない熱可塑性樹脂粉末を添加する等の試みがなされている（例えば特許文献1、特許文献2参照）。

【0004】

【特許文献1】特開平10-77403号公報

【特許文献2】特開2000-17033号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、上記粉体流動性向上剤は、金型汚れを起こし、それに伴い離型抵抗が重くなり、また得られた表皮表面の光沢が上昇、若しくは変化し外観が悪化するという問題点がある。

本発明の課題は、金型汚れを起こさない粉体流動性向上剤を見出すことにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は鋭意研究した結果、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末組成物に、架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末を添加すれば、金型汚れを起こさずブロッキングも防止できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち本発明は、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末（B）を主体とし、2官能性ビニルモノマーと4官能性以上のビニル系モノマーとの共重合体からなり、架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末（A）を含有することを特徴とするスラッシュ成形用樹脂粉末組成物、及び該樹脂粉末組成物からなるウレタン樹脂成形品である。

【発明の効果】

【0008】

架橋構造を有するビニル共重合体微粒子粉末が配合された本発明の樹脂粉末組成物は粉体流動性が良好であり、貯蔵安定性に優れ、スラッシュ成形に使用すると、成形時の組成物の溶融性を損なうことなく金型汚れを防ぐことができ、連続で成形した際の成形性の悪化および成形表皮の品質低下を回避することができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明について説明する。

本発明で用いる架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)の樹脂(a0)は、必須構成成分として、2官能性ビニル系モノマー(a01)と、上記(a01)と共重合可能な4官能性以上のビニル系モノマー(a02)からなる。

本発明において、2官能性ビニル系モノマー(a01)とは、分子内に炭素・炭素2重結合を1個有するモノマーをいう。また、4官能性以上のビニル系モノマー(a02)とは、分子内に炭素・炭素2重結合を2個以上有するモノマーをいうものとする。

【0010】

2官能性ビニルモノマー(a01)の具体例としては、

(a) ビニル系炭化水素

(a1) 脂肪族ビニル系炭化水素: エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、前記以外の α -オレフィン等

(a2) 脂環式ビニル系炭化水素: シクロヘキセン、ピネン等

(a3) 芳香族ビニル系炭化水素: スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ビニルナフタレン等。

【0011】

(b) カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩

(メタ) アクリル酸、(無水) マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニル系モノマー; 並びに、これらのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩もしくはアンモニウム塩等。

【0012】

(c) スルホン基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物及びこれらの塩
ビニルスルホン酸(塩)、(メタ) アリルスルホン酸(塩)、メチルビニルスルフォネート、スチレンスルホン酸(塩)、 α -メチルスチレンスルホン酸(塩)、スルホプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ) アクリロキシプロピルスルホン酸(塩)、2-(メタ) アクリロイルアミノ-2,2-ジメチルエタンスルホン酸(塩)、2-(メタ) アクリロイルオキシエタンスルホン酸(塩)、3-(メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、3-(メタ) アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、アルキル(炭素数3~18) アリルスルホコハク酸(塩)、ポリ($n=2\sim30$) オキシアルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン: 単独、ランダム、ブロックでもよい) モノ(メタ) アクリレートの硫酸エステル化物(塩) [ポリ($n=5\sim15$) オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル化物(塩) 等]、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル(塩) 等。[上記における塩としては、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アミン塩もしくはアンモニウム塩等が挙げられる。]

【0013】

(d) 燐酸基含有ビニル系モノマー

(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキル燐酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、(メタ) アクリル酸アルキルホスホン酸類、例えば、2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸(塩) 等。

【0014】

(e) ヒドロキシ基含有ビニル系モノマー

ヒドロキシスチレン、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル、等。

【0015】

(f) 含窒素ビニル系モノマー

(f1) アミノ基含有ビニル系モノマー：アミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-アミノエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アリルアミン、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N, N-ジメチルアミノスチレン、メチル α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、これらの塩等

(f2) アミド基含有ビニル系モノマー：（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、桂皮酸アミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等

(f3) ニトリル基含有ビニル系モノマー：（メタ）アクリロニトリル、シアノスチレン等

(f4) 4級アンモニウムカチオン基含有ビニル系モノマー：ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジアリルアミン等の3級アミン基含有ビニル系モノマーの4級化物（メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの）等

(f5) ニトロ基含有ビニル系モノマー：ニトロスチレン等。

【0016】

(g) エポキシ基含有ビニル系モノマー

グルシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキシライド等。

【0017】

(h) ハロゲン元素含有ビニル系モノマー

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロプレン等。

【0018】

(i) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン類

酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソプロペニルアセテート、メチル4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、ビニル2-ブトキシエチルエーテル、3

, 4-ジヒドロ1, 2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル2-エチルメルカプトエチルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルフェニルケトン、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルホン、ジアルキルフマレート（2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である）、ジアルキルマレエート（2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である）等。

【0019】

(j) アルキル（メタ）アクリレート

炭素数1~50のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート等。

【0020】

(k) ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー

ポリエチレングリコール（分子量300）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（分子量500）モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキシド10モル付加物（メタ）アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキシド30モル付加物（メタ）アクリレート等。

【0021】

(1) その他のビニル系モノマー

アセトキシスチレン、フェノキシスチレン、エチル α -エトキシアクリレート、イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、シアノアクリレート、m-イソプロペニル- α , α -ジメチルメチルベンジルイソシアネート等

これらの中で、ウレタン樹脂との相溶性の観点から、(j) アルキル（メタ）アクリレート、(a3) 芳香族ビニル系炭化水素が好ましく、特にメチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレンが好ましい。

これらのモノマーは、単独又は2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0022】

また、上記ビニルモノマー（a01）と共重合可能な4官能性以上のビニル系モノマー（a02）としては、以下のものが挙げられる。

(a) ビニル系炭化水素

(a1) 脂肪族ビニル系炭化水素：ブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン等、

(a2) 脂環式ビニル系炭化水素：(ジ) シクロペンタジエン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビスシクロヘプテン等、

(a3) 芳香族ビニル系炭化水素：ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン等。

(b) 含窒素ビニル系モノマー

N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ジアリルアミン、及びジアリルアミンの4級化物（メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの）等。

(c) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン類

ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、ジアリルマレエート、ビニルメタクリレート、メトキシブタジエン、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン、ジビニルスルフォキシド、ポリ（メタ）アリロキシアルカン類〔ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等〕等。

(d) ポリ（メタ）アクリレート類

多価アルコール類のポリ（メタ）アクリレート：エチレングリコールジ（メタ

）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3－ブチレンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等。

。これらの中で、ウレタン樹脂との相溶性の観点から、（d）ポリ（メタ）アクリレート類が好ましく、特にエチレングリコールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

これらは単独又は2種以上の組み合わせで用いる。

上記（a01）と上記（a02）の組み合わせとしては、アルキル（メタ）アクリレートとポリ（メタ）アクリレートの組み合わせが好ましい。

【0023】

上記2官能性ビニル系モノマー（a01）と4官能性以上のビニル系モノマー（a02）との合計重量に対する上記（a02）の重量比率（％）は、金型汚染性の観点から、好ましくは1％以上、より好ましくは2％以上、さらに好ましくは3％以上、最も好ましくは4％以上であり、溶融性の観点から、好ましくは30％以下、より好ましくは20％以下、さらに好ましくは15％以下、最も好ましくは10％以下である。

【0024】

これら架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末（A）は1種を単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

上記（A）の配合割合としては、樹脂粉末組成物の流動性（粉流れ性）およびブロッキングの観点から、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末（B）に対して好ましくは0.1重量％以上、さらに好ましくは0.6重量％以上であり、金型汚れの観点から好ましくは5重量％以下、さらに好ましくは1.5重量％以下である。

【0025】

上記（A）の体積平均粒径としては、樹脂粉末組成物の流動性（粉流れ性）の観点から、好ましくは0.1 μ m以上、さらに好ましくは0.5 μ m以上であり、好ましくは100 μ m以下、さらに好ましくは50 μ m以下である。

上記（A）の形状は特に問われないが、成形時の材料の流れ性の面から、球形又はそれに近いことが望ましい。

【0026】

上記（A）の温度200℃、21.6kg荷重のメルトインデックスは、耐熱性、ブロッキング性の観点から好ましくは10以下、さらに好ましくは5以下である。

メルトインデックスは、例えば、テスター産業（株）製メルトインデクサーで測定することができる。メルトインデクサーは、一定作動する押出し型プラストメーターでJIS K7210-1976「熱可塑性プラスチックの流れ試験方法」またはASTM D1238-82「FLOW RATES OF THERMOPLASTICS BY EXTRUSION PLASTMETER」に規定されているものである。

【0027】

上記（A）の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

（1）懸濁重合等により2官能性ビニル系モノマー（a01）と4官能性以上のビニル系モノマー（a02）との共重合体の微粉末を得る。

（2）塊状重合で上記（A）の樹脂（a0）を得た後、粉碎することで（A）を得る方法。

上記のうち、（1）が好ましい。

【0028】

粉体流動性向上剤として、上記（A）と異なる微粉末（A'）を上記（A）と併用することもできる。上記（A'）としては、体積平均粒径0.1～100 μ mの微粉末であって、例えば、無機系微粉末として、シリカ微粉末（体積平均粒径0.1～20 μ m）、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等のカルシウム系微粉末、炭酸バリウム、硫酸バリウム等のバリウム系微粉末、ケイ酸マグネシウム、酸化マグネシウム等のマグネシウム系微粉末、あるいはタルク、クレー等の鉱物系微粉末、有機系微粉末としては、セルロース系微粉

末、ポリエステル系微粉末、ポリアミド系微粉末、非架橋型のポリビニルアルコール系微粉末、非架橋型のオレフィン系微粉末、非架橋型のアクリル系微粉末を挙げることが出来る。これらの中で、貯蔵安定性の観点から、無機系微粉末が好ましく、さらにシリカ微粉末が好ましい。上記(A')は上記(A)の重量に対して、好ましくは0~100重量%、さらに好ましくは10~70重量%使用することができる。

【0029】

本発明に使用される熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)は、体積平均粒径が好ましくは10~500 μ m、さらに好ましくは70~300 μ mの範囲にあり、200~300℃で熔融可能であるウレタン樹脂粉末である。

上記(B)の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1) ウレタン結合およびウレア結合の組成を有し、水および分散安定剤存在下で、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとブロックされた鎖伸長剤(例えばケチミン化合物)とを反応させる方法で製造されるもの。具体的には例えば特開平8-120041号公報等に記載されたものを使用することができる。

(2) ウレタン結合およびウレア結合の組成を有したウレタンプレポリマーを、該ウレタンプレポリマーが溶解しない有機溶剤および分散安定剤存在下で、鎖伸長剤(例えばジアミンおよび/またはグリコール)とを反応させる方法で製造されるもの。具体的には例えば特開平4-202331号公報等に記載されたものを使用することができる。

(3) ジイソシアネート、高分子グリコール、必要に応じて鎖伸長剤(低分子グリコール、低分子ジアミン)を反応させることで熱可塑性ポリウレタン系樹脂の塊状物を得る。ついで粉末化(例えば冷凍粉碎、熔融状態下細孔を通し切断する方法)する方法で製造される物。

【0030】

また、本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物には、必要に応じて、上記の成分(A)、成分(B)以外に、本発明に特有の効果である金型汚れを起こさずブロッキング防止を行える範囲で、添加助剤(D)が添加される。上記(D)としては、公知慣用の顔料、無機充填剤、可塑剤、離型剤、有機充填剤、分散剤、紫外線吸収剤(光安定剤)、酸化防止剤等が添加出来る。

上記(D)の添加量の合計は、熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)の重量に対して、好ましくは0~60重量%、さらに好ましくは10~50重量%である。

【0031】

本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物を混合する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

(1) 熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)、架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)及び、必要に応じて添加される添加助剤(D)をドライブレンドする方法。

(2) 必要に応じて添加される添加剤(D)存在下で熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)を製造し、その後架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)をドライブレンドする方法。

(3) 必要に応じて顔料存在下で熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末(B)を製造し、得られた上記(B)、上記(A)及び必要に応じて顔料以外の添加される添加助剤(D)をドライブレンドする方法。

このうち(1)の方法が好ましい。

【0032】

上記混合に使用する混合装置としては、公知の粉体混合装置を使用でき、容器回転型混合機、固定容器型混合機、流体運動型混合機のいずれも使用できる。例えば固定容器型混合機としては高速流動型混合機、複軸パドル型混合機、高速剪断混合装置(ヘンシェルミキサー等)、低速混合装置(プラネタリーミキサー)、や円錐型スクリュ混合機(ナウターミキサー)を使ってドライブレンドする方法が良く知られている。これらの方法の中で、複軸パドル型混合機、低速混合装置(プラネタリーミキサー)、および円錐型スクリュ混合機(ナウターミキサー(登録商標))を使用するのが好ましい。

【0033】

本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物をスラッシュ成形法で成形するには、例えば、本発明の粉末組成物が入ったボックスと加熱した金型を共に振動回転させ、パウダーを型内で熔融流動させた後冷却後固化させ、表皮を製造する方法で好適に実施することができる。

上記金型温度は好ましくは200～300℃、さらに好ましくは210～280℃である。架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)は、この温度範囲では熔融しない。

【0034】

本発明の成形用材料で成形された表皮厚さは、0.5～1.5mmが好ましい。該表皮は自動車内装材、例えばインストルメントパネル、ドアトリム等の表皮の好適に使用される。成形表皮は、表面を発泡型に接するようにセットし、ウレタンフォームを流し、裏面に5～15mmの発泡層を形成させて使用することが好ましい。

【0035】

実施例

以下、製造例、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定される物ではない。

尚、例中特に断りのない限り、部は全て重量部を表すものとする。

【0036】

<メルトインデックスの測定方法>

架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末(A)のメルトインデックスの測定は、テスター産業株式会社製メルトインデクサーで行った。測定条件は下記に記した通りである。

試験温度: 200℃

試験荷重: 21.6kg

試験サンプル量: 4g

<体積平均粒径の測定方法>

体積平均粒子径の測定は、日機装株式会社製、マイクロトラックHRA9320-X100にて行った。体積平均粒子径は、D50測定値の2回の測定値の平均値である。

【0037】

実施例1

<着色熱可塑性ウレタン樹脂粉末(B-1)の製造>

プレポリマー溶液の製造

温度計、攪拌機及び窒素吹込み管を備えた反応容器に、数平均分子量(以下Mnと記す。)が1000のポリブチレンアジペート(575部)、Mnが900のポリヘキサメチレンイソフタレート(383部)、1-オクタノール(16.8部)を仕込み、窒素置換した後、攪拌しながら110℃に加熱して熔融させ、60℃まで冷却した。続いて、ヘキサメチレンジイソシアネート(242部)を投入し、85℃で6時間反応させた。次いで、60℃に冷却した後、テトラヒドロフラン(217部)、安定剤(2.5部)〔チバスペシャリティーケミカルズ(株)社製 イルガノックス1010〕及び酸化チタン(15.3部)〔タイペークR-820 石原産業(株)製〕を加え、均一に混合してプレポリマー溶液を得た。得られたプレポリマー溶液のNCO含量は、2.2%であった。

【0038】

ジアミンのMEKケチミン化合物の製造

ヘキサメチレンジアミンと過剰のMEK(メチルエチルケトン; ジアミンに対して4倍モル量)を80℃で24時間還流させながら生成水を系外に除去した。その後減圧にて未反応のMEKを除去してMEKケチミン化合物を得た。

【0039】

熱可塑性ウレタン樹脂粉末の製造

反応容器に、上記で得たプレポリマー溶液(100部)とMEKケチミン化合物(5.

6部)を投入し、そこに分散剤(三洋化成工業(株)製サンスパールPS-8(1.3重量部))を溶解した水溶液340重量部を加え、ヤマト科学(株)製ウルトラディスペーサーを用いて9000rpmの回転数で1分間混合した。この混合物を温度計、攪拌機及び窒素吹込み管を備えた反応容器に移し、窒素置換した後、攪拌しながら50℃で10時間反応させた。反応終了後、濾別及び乾燥を行い、熱可塑性ウレタン樹脂粉末(B-1)を製造した。上記(B-1)の M_n は2.5万、体積平均粒径は151 μm であった。

100Lのナウタミキサー内に上記(B-1)100部、ポリエチレングリコールジオキサ酸エステル[三洋化成工業(株)社製;サンフィックスEB300]20部を投入し、70℃で3時間混合した。次いで変性ジメチルポリシロキサン[信越化学工業(株)製;KF96]0.1部を投入し1時間混合した後室温まで冷却した。

冷却後、メチルメタクリレート・エチレングリコールジメタクリレート共重合体[共重合比95:5(重量比)、体積平均粒径20 μm 、ガンツ化成(株)ガンツパールPM-030](A-1)を1部投入混合しスラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S1)を得た。上記(A-1)のメルトインデックスは0であった。上記(S1)の体積平均粒径は152 μm であった。

【0040】

実施例2

実施例1の共重合体(A-1)1部の代わりに、ガンツパールPM-030(0.3部)とシリカ粉末(富士デヴィソン化学製;サイロブロックS200、体積平均粒径2 μm)0.2部の混合物を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S2)を得た。上記(S2)の体積平均粒径は140 μm であった。

【0041】

実施例3

実施例1の共重合体(A-1)1部の代わりに、メチルメタクリレート・エチレングリコールジメタクリレート共重合体[共重合比90:10(重量比)]、体積平均粒径19 μm (A-2)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S3)を得た。上記(A-2)の温度200℃、21.6kg荷重のメルトインデックスは0であった。上記(S3)の体積平均粒径は152 μm であった。

【0042】

実施例4

実施例1の共重合体(A-1)1部の代わりに、架橋スチレン・アクリル共重合体(日本ペイント社製;マイクロジェルMG-251、体積平均粒径2 μm)(A-3)1部を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S4)を得た。上記(S4)の体積平均粒径は150 μm であった。

【0043】

比較例1

実施例1の共重合体(A-1)1部の代わりに、ウレタン樹脂粉末(A-5') (体積平均粒子径5 μm 、融点230℃)を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S5')を得た。上記(S5')の体積平均粒径は152 μm であった。

【0044】

比較例2

実施例1の共重合体(A-1)の代わりにN-シクロヘキシルマレイミド重合体粒子(A-6') [日本油脂(株)社製;ノフレックスMP-200]を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S6')を得た。上記(S6')の体積平均粒径は153 μm であった。

【0045】

比較例3

実施例1の共重合体(A-1)の代わりにスチレン樹脂粉末(A-7') (平均粒径1 μm 、融点200℃)を使用する以外は実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S7')を得た。上記(S7')の体積平均粒径は152 μm であった。

末組成物 (S 7') を得た。上記 (S 7') の体積平均粒径は $152\mu\text{m}$ であった。

【0046】

比較例 4

実施例 1 の共重合体 (A-1) 1 部の代わりに、非架橋メチルメタクリレート重合体 (A-8') (体積平均粒径 $15\mu\text{m}$) 1 部を使用する以外は実施例 1 と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物 (S 8') を得た。上記 (S 8') の体積平均粒径は $153\mu\text{m}$ であった。

【0047】

比較例 5

実施例 1 の共重合体 (A-1) 1 部の代わりに、ポリアミド樹脂 (A-9') (体積平均粒径 $3\mu\text{m}$) 1 部を使用する以外は実施例 1 と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物 (S 9') を得た。上記 (S 9') の体積平均粒径は $152\mu\text{m}$ であった。

【0048】

比較例 6

実施例 1 の共重合体 (A-1) 1 部の代わりに、シリコン樹脂 (A-10') (体積平均粒径 $5\mu\text{m}$) 1 部を使用する以外は実施例 1 と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物 (S 10') を得た。上記 (S 10') の体積平均粒径は $153\mu\text{m}$ であった。

【0049】

比較例 7

実施例 1 の共重合体 (A-1) 1 部の代わりに、ポリオレフィン樹脂 (A-11') (体積平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、融点 105°C) 1 部を使用する以外は実施例 1 と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物 (S 11') を得た。上記 (S 11') の体積平均粒径は $153\mu\text{m}$ であった。

【0050】

比較例 8

実施例 1 の共重合体 (A-1) 1 部の代わりに、エポキシ樹脂 (A-12') (体積平均粒子径 $1\mu\text{m}$) 1 部を使用する以外は実施例 1 と同じ方法で、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物 (S 12') を得た。上記 (S 12') の体積平均粒径は $153\mu\text{m}$ であった。

【0051】

比較例 9

水添ブロック共重合体 (商標: ダイナロン 1320P、JSR 社製) 100 部、芳香族モノマー共重合体 (商標: Endex 155、EASTMAN CHEMICAL 社製) 100 部、ポリエチレンワックス (商標: A-C 753、アライド・シグナル社製) 50 部、酸化防止剤 (商標: HP 2215、チバスペシヤリティーケミカルズ社製) 0.5 部を二軸押出機で混練し、パーヘキサ 25B (日本油脂社製) 0.25 部、NK エステル (エステル系架橋助剤、新中村化学社製) 0.75 部を加えて、動的架橋処理した。得られたペレットを冷凍粉碎して、熱可塑性エラストマー組成物粉末を得た。次に得られた粉末 100 部と、実施例 1 の共重合体 (A-1) 1 部をヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドをおこない、スラッシュ成形用樹脂粉末組成物 (S 13') を得た。

【0052】

比較例 10

100 L ナウターミキサーに、アクリレート系樹脂 (体積平均粒子径 $178\mu\text{m}$ 、ブチルアクリレート含量 73%、ゲル分率 88%) 100 重量部、フェノール系酸化防止剤 1.5 部、紫外線吸収剤 0.5 部、エポキシ系可塑剤 4 部を投入、次いで 25°C における粘度が 2600cps のアジピン酸系ポリエステル可塑剤 25 部を添加し、 50°C で 3 時間混合した。冷却後、実施例 1 の共重合体 (A-1) を 1 部投入混合しスラッシュ成形用樹脂粉末組成物 (S 14') を得た。上記 (S 14') の体積平均粒径は $180\mu\text{m}$ であった。

【0053】

実施例 1 ~ 4 のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物 (S 1) ~ (S 4)、及び比較例 1 ~

10のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物(S5')～(S14')を使用して、下記に示す方法で安息角(粉体流動性)、ブロッキング率(貯蔵安定性)、表皮グロス、金型汚れ性、及び溶融性を測定し、結果を表1に示した。

【0054】

【表1】

	実施例				比較例									
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
粉末組成物	S1	S2	S3	S4	S5'	S6'	S7'	S8'	S9'	S10'	S11'	S12'	S13'	S14'
安息角(°)	33	30	32	33	38	33	32	33	38	32	37	40	46	36
ブロッキング率(%)	35	25	35	30	45	30	50	45	25	50	45	50	45	45
溶融性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△
表皮グロス	1.3	1.4	1.2	1.4	1.3	1.7	1.8	1.7	2.0	2.1	2.0	1.7	1.8	1.8
金型汚れ性	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△

【0055】

<評価方法>

・安息角(粉体流動性)

スラッシュ成形用樹脂粉末組成物の粉体流動性を評価するために、パウダーテスター(ホソカワミクロン(株)製PT-R型)にて安息角を測定した。測定は、温度 $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 2\%$ に調節した温調室にて実施した。安息角の値が小さいほど、粉体流動性が良い。

【0056】

・ブロッキング率(貯蔵安定性)

スラッシュ成形用樹脂組成物50gをポリエチレン袋に詰め、 $10\text{cm} \times 7\text{cm} \times \text{約}1\text{cm}$ のサイズにヒートシーラーを用いて、パッキングする。その袋を、2枚の $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ のスリ板鋼板にて上下を挟み、上に1680gのおもりを載せる。それを 50°C の恒温槽にいれ、3日間放置する。その後、袋を開封し、 $850\mu\text{m}$ の目開きの篩上にパウダーをおとし、軽く篩った後、篩上に残った凝集物の重さを測る。ブロッキング率は下記式にて算出した。

$$\text{ブロッキング率}(\%) = 100 \times \text{凝集物の重さ}(\text{g}) / 50\text{g}$$

【0057】

予め 270°C に加熱されたしほ模様の入ったNi電鍍型にスラッシュ成形用樹脂粉末組成物を充填し、10秒後余分な粉末樹脂を排出する。 270°C で更に90秒加熱後、水冷して表皮(厚さ1mm)を作成した。

・溶融性

得られた表皮の裏面の状態を目視確認した。

○: 均一に溶融し光沢を有している。

△: 一部未溶融の粉があるが光沢を有している。

×: 裏面に光沢がない。

・表皮グロス(光沢)

得られた表皮の表面について 60° 表皮グロス(光沢)を測定した。

表皮グロスの値が小さいほど、成形表皮の品質が良い。

・金型汚れ性

成形を100回繰り返す、Ni電鍍型表面の変色状態を目視確認した。

(評価基準)

○：変色なし

△：変色あり

×：著しく変色

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明のスラッシュ成形用樹脂粉末組成物から成形される表皮は、自動車内装材、例えばインストルメントパネル、ドアトリム等の表皮として好適に使用される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スラッシュ成形において金型汚れを起こさない粉体流動性向上剤を見出し、これを配合したスラッシュ成形用熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末組成物を提供する。

【解決手段】 熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末（B）を主体とし、メチルメタクリレート等の2官能性ビニル系モノマーとエチレングリコールジメタクリレート等の4官能性以上のビニル系モノマーとの共重合体からなり架橋構造を有するビニル系共重合体微粒子粉末（A）を含有することを特徴とするスラッシュ成形用樹脂粉末組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-105101
受付番号	50400545085
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 4月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月31日

特願 2 0 0 4 - 1 0 5 1 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 8 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

氏 名

三洋化成工業株式会社

特願 2 0 0 4 - 1 0 5 1 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社